

(C) WPI / Thomson

AN - 1989-217164 [30]
AP - JP19870313168 19871212
PR - JP19870313168 19871212
TI - Oxidn. resistant rare earth permanent magnet mfr. - by sintering and heat treating obtd. sintered compact contg. rare earth-transition elements-boron magnetic crystal grains
IW - OXIDATION RESISTANCE RARE EARTH PERMANENT MAGNET MANUFACTURE SINTER HEAT TREAT OBTAIN COMPACT CONTAIN TRANSITION ELEMENT BORON MAGNETIC CRYSTAL GRAIN
IN - ENDO K; HASEBE A; SATO T
PA - (TOHM) TOHOKU METAL IND LTD
PN - JP1155603 A 19890619 DW198930
PD - 1989-06-19
IC - C22C33/02; H01F1/08
ICAI- C22C33/02; H01F1/08; H01F41/02
ICCI- C22C33/02; H01F1/032; H01F41/02
DC - L03 M22 M27
- V02
AB - Rare earth permanent magnet is made by sintering for producing sintered compact contg. R1T14B magnetic crystal grains, and 1st R-T-B bonding phase (R is rare earth elements including Y, T is transition elements including Fe and Al), by powder metallurgy; sintered compact is heat treated at 400-800 deg. C for 100 hrs. or less to deposit 2nd R-T-B bonding phase. 1st, and 2nd bonding phases are R(T.B)x (x is 1-4) intermetallic cpd., comprising 20-50 of R, up to 20% of Al, up to 10% of B, and balance Fe.
- USE :
For making permanent magnet with good corrosion resistance, and good magnetic characteristics at low cost.

(D1)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-155603

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)6月19日

H 01 F 1/08
C 22 C 33/02

B-7354-5E
7511-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 耐酸化性希土類永久磁石の製造方法

⑯ 特 願 昭62-313168

⑰ 出 願 昭62(1987)12月12日

⑱ 発 明 者 長 谷 部 章 雄 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号 東北金属工業株式会社
内

⑲ 発 明 者 佐 藤 隆 文 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号 東北金属工業株式会社
内

⑳ 発 明 者 遠 藤 和 光 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号 東北金属工業株式会社
内

㉑ 出 願 人 東北金属工業株式会社 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 芦 田 坦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

耐酸化性希土類永久磁石の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 粉末冶金法により焼結して、R、T、B磁性結晶粒子、及び該磁性結晶粒子と界面を形成する第1のR-T-B系結合相(ここで、RはYを含む希土類元素、TはFe及びAlを含む2種以上の遷移元素である)を含む焼結体を生成する耐酸化性希土類永久磁石の製造方法において、前記焼結体を、実質的に、400~800℃の範囲内で100時間以下の時間熱処理を施し、第2のR-T-B系結合相を析出させることを特徴とする耐酸化性希土類永久磁石の製造方法。

2. 特許請求の範囲第1項記載の耐酸化性希土類永久磁石の製造方法において、前記第1及び第2の結合相は、R(T・B)_x。(ここで、xは1~4の数を表す。)金属間化合物であって、20~

50%のR、20%以下のAl、10%以下のB及び、残部Feからなることを特徴とする耐酸化性希土類永久磁石の製造方法。

3. 特許請求範囲第2項記載の耐酸化性希土類永久磁石の製造方法において、前記Feは、原子百分率で21%未満を次に示す少なくとも1種以上の元素で置換することが許容され、該置換率は、

Si: 10%以下、Ti: 8%以下、V: 16%以下、Cr: 15%以下、Mn: 14%以下、Co: 20%以下、Ni: 14%以下、Cu: 20%以下、Ge: 12%以下、Zr: 9%以下、Nb: 20%以下、Mo: 16%以下、Sn: 6%以下、Sb: 4.5%以下、Hf: 9%以下、Ta: 18%以下、W: 16%以下、Bi: 8.5%以下

であることを特徴とする耐酸化性希土類永久磁石の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、 R, T, B (R はイットリウムを含む希土類元素、 T は遷移元素、 B はホウ素)系永久磁石の中で R, Fe, Al, B を主成分とする耐酸化性希土類永久磁石製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

一般に Nd, Fe, B にて代表される $R-T-B$ 系磁石は、 $Sm-Co$ (サマリウム・コバルト)系磁石と比べて、優れた磁石特性を有するので、各種材料として広く使用されている。

従来の $R-T-B$ 系磁石は、 $Sm-Co$ 系焼結型磁石で確立された製造方法を適用した粉末冶金法により製造され、その製造工程は、溶解、粉砕、磁場配向、圧縮成形、焼結、熱処理の順に進められている。ここで上記の溶解工程は、原料を真空又は不活性雰囲気中にてアーク、高周波等により行われ、粉砕は粗粉砕と微粉砕の小工程からなり、粗粉砕はジョークラッシャー、ディスクミル等で行われる。磁場中配向及び圧縮成形は金型にて同時に行われている。また焼結工程は、 $1000 \sim 1150$

℃の範囲内の温度で不活性雰囲気もしくは大気中で行なわれている。上記した最後の熱処理工程は、必要に応じて、 $300 \sim 1000$ ℃の間の温度で行われている。この熱処理工程により焼結体の磁石特性の向上がはかられている。

ここで、第8図に従来の R, Fe, B 系合金磁石の組織構造を示す。

この図において、白色は磁性相を示し、その周りの黒色の粒子は $Nd \cdot Fe$ 固溶体相である。この $Nd \cdot Fe$ 固溶体相は、金属組成中で極めて酸化し易い性質を有している。例えば、電気回路等に、 R, Fe, B 系磁石が組み込まれた場合、通常の環境条件下においても、 $Sm-Co$ 系磁石に比べて、酸化による特性の劣化及びそのばらつきが大きく、また、磁石から発生した酸化物の飛散により周辺部に悪影響を及ぼすことがしばしばあった。このため、耐食性を増す方法として、磁石体表面にメッキや化成皮膜等の酸化防止皮膜を形成することが行われている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、酸化防止皮膜を磁石体の表面に形成した場合、例えば、メッキ液等のように使用される水溶液の影響で、磁石中の $Nd \cdot Fe$ 固溶体相が酸化し、皮膜形成後も内部から酸化が進行して、体積が増加し、これにより皮膜の剥離等を生じる不具合があった。

これは、希土類磁石中に $Nd \cdot Fe$ 固溶体相が三次元的に連続して分布しているためであり、本来の酸化皮膜による耐食性を付与することが困難であった。

本発明の技術的課題は、上記欠点を露みてなされており、熱処理により磁性相粒間の組織改善が行われて、耐食性が大きく且つ磁石特性のすぐれた耐酸化性希土類永久磁石製造方法を提供することである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明によれば、粉末冶金法により焼結して、 R, T, B 磁性結晶粒子、及びこの磁性結晶粒子と界面を形成する第1の $R-T-B$ 系結合相(ここで、 R は Y を含む希土類元素、 T は Fe 及び

Al を含む2種以上の遷移元素である)を含む焼結体を生成する耐酸化性希土類磁石の製造方法において、前記焼結体を、実質的に、 $400 \sim 800$ ℃の範囲内で100時間以下の時間熱処理を施し、第2の $R-T-B$ 系結合相を析出させることを特徴とする耐酸化性希土類永久磁石の製造方法が得られる。

すなわち本発明の希土類永久磁石の製造方法は焼結後に熱処理を $400 \sim 800$ ℃の範囲内の温度で $0 \sim 100$ 時間範囲内で行うことにより、 $R(T \cdot B)_x$ 、(ここで x は $x = 1 \sim 4$ の数を表わす。)で表わされる錆びにくい金属間化合物からなる結合相を新たに生成し、磁性相の粒子のまわりを取り囲み、 $R \cdot Fe$ 固溶体を、分散、孤立化した組織にし、これにより優れた耐食性を得るものであり、かつ、磁石特性においても、優れた保磁力特性が得られる。

また、 R, Fe, B 系磁石の組織において、既述したように、 $R \cdot Fe$ 固溶体相が三次元的に連続して分布することが、耐食性の妨げとなってい

る。しかし、本発明のR (Fe・Al) B系磁石によれば、上記の様な金属間化合物の結合相に取り囲まれた組織にすることで、熱処理状態においてもメッキ等、耐酸化皮膜形成後において、極めて有効な耐食性の改善を行うことができた。

本発明で得られた結合組織をもつ磁石材料の表面に、防錆メッキを行った場合、R, Fe, B系磁石材料でみられるような磁石中のR・Fe固溶体相の酸化はみとめられず、皮膜のふくれ剥離は全く起こらない。従って、本発明による磁石では、メッキの持つ本来の耐食性を十分活用することが可能となる。

即ち、Nd, (Fe・Al), B系の磁石焼結体においては、Nd, Fe, B系磁石焼結体の組織とは異なる結合相で、磁性相の粒子のまわりを取り囲み、かつ、Nd・Fe固溶体相の量を低減させ、分散、孤立化した組織を形成することにより、焼結体に優れた耐食性を付与し、さらに耐酸化性皮膜を施すことになり、極めて高い耐食信頼性を付与する結果となる。ここで熱処理温度を

400～800℃の範囲内としたのは、400℃未満の温度では、金属間化合物の結合相がNd・Fe固溶体相と反応して結合組織が生成するために、長時間を要し、かつ、Hcの向上がほとんど認められない。

一方、800℃より高い温度では、Hcの向上はわずかに認められるが、目的とする結合相組織が形成されず、耐食性が劣るからである。

[実施例]

本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。実施例1。

まず純度99wt%以上のNd, Fe, Al, Bを用い、Ar雰囲気中高周波加熱により27.0wt%のNd-1.25wt%B-Fe balの磁性相となるべきインゴット及び65wt%Nd-20.0wt%Al-0.65wt%B-Fe balの結合相となるべきインゴットを得た。

次に、このインゴットをディスクミルにて粗粉砕し、最終的にNd, Al, B, Feがそれぞれ重量で30%, 2.0%, 0.97%, 残部の化

成
学組織の第1の粗粉末、32%, 3.0%, 0.95%, 残部の化学組成の第2の粗粉末、34%, 4.0%, 0.93%, 残部の化学組成の第3の粗粉末となるよう秤量配合し、それぞれボールミルを用いて平均粒径3～5μmに微粉砕し、第1乃至第3の微粉末を得た。

この第1の微粉末の集合体複数を20kOeの磁場中で1.0 ton/cm²の圧力で成形し、第1乃至第6の圧粉体を得た。

次いで、この第1の圧粉体を1000～1200℃の範囲内の温度にて、~~2Hr~~^{2Hr} ~~Ar~~^{Ar}中で焼結し第1の焼結体を得た。第2乃至第6の圧粉体から同様に第2乃至第6の焼結体を得た。第2の微粉末を同様な工程により、第7乃至第12の焼結体、第3の微粉末から第13乃至第18の焼結体を得た。

続いて第1乃至第6の焼結体をこの順に400℃, 500℃, 600℃, 700℃, 800℃, 900℃で2Hr熱処理を行って、第1乃至第6の磁石を得た。

同様に第7乃至第12, 第13乃至第18

から第7乃至第12の磁石、第13乃至第18の磁石を得た。

700℃で2Hr熱処理を行って得た第4, 第10, 第16の磁石の諸特性(B_r, H_c, H_c, (BH)_{max})を第1表に示す。併せて、第19の磁石の特性を記す。表1より本実施例はH_cがすぐれていることがわかる。

以下各図

第 1 表

試 料	Br (kg)	H _c (kOe)	iH _c (kOe)	(BH) _{max} (MGOe)
4	12.5	10.5	11.5	36.5
10	11.7	10.2	13.2	32.0
16	10.5	10.0	14.0	28.0
比較例 19	12.3	10.0	11.5	35.0

以下参照

に結合相が形成されておらず、磁性相の粒子の周囲は黒色のNd・Fe固溶体相に囲まれている。

この結合相があることから本発明の実施例1に係る希土類磁石が耐食性に優れていることがわかる。

第2図は、本発明の実施例1に係る希土類磁石の熱処理温度と保磁力(iH_c)の関係を示すグラフで、熱処理が400℃と900℃では iH_c は小さく、500～800℃の範囲内の温度で iH_c の向上が認められ、特に700～800℃の範囲内の温度では著しい iH_c の向上が認められた。尚第1図は、上記第17の磁石、第2図は第19の磁石より作成した。

第2図は、曲線11は、第1乃至第6の磁石、曲線12は第7乃至第12の磁石、曲線13は第13乃至第18の磁石より得られている。
実施例2。

本発明の実施例2について述べる。第3図は、本発明に係る希土類永久磁石の第2の例を示す顕微鏡写真である。この図においては、結合相析出

比較のため、A1を含まない、34wt%Nd-1.0wt%B-Fe balの組成を有する粗粉末から上記と同様にして第4の焼結体を得て、700℃で熱処理して第19の磁石を得た。第17、第18の磁石試料を40℃、湿度70%の環境下に1年間放置試験を行った結果、表面に何ら変化は見られなかった。

比較のための第19の磁石試料は同条件下において、表面にNd酸化物である白い粉が付着し内部まで酸化が進行していることを示すように端部より砕け崩壊するのが見られ、本発明の実施例1に係る希土類磁石は、耐食性が著しく優れていることが確認された。

第1図は本発明に係る希土類永久磁石の顕微鏡写真の例を示す。この図において、白い粒子からなる磁性相の周囲に薄灰色の金属間化合物の結合相が形成され、結合相に囲まれた磁性相の粒間に黒色Nd・Fe固溶体相が分散し点状に在している。第8図は、従来のNd₂Fe₁₄B合金の顕微鏡写真の一例を示す。この図において、磁性相の周囲

がみられ、その量は増加しており、Nd・Fe固溶体相は分散孤立化し、その量は減少する傾向にある。

第4図は、熱処理時間と保磁力の関係を示す。この図において、曲線15、曲線16、曲線17ともに熱処理時間が1～10hrの範囲内では上昇が見られるが、10hr以上の範囲では徐々に iH_c が減少する。また100hr以上行っても iH_c の向上が見られない。このことから0～10hrの短時間の熱処理によっても iH_c の大きな磁石を得ることができることを示している。

また、40℃、湿度70%の環境下に1年間放置しても表面に何ら変化は見られなかった。

次に、この希土類永久磁石は次のように製造された。

まず、実施例1に於ける第4の焼結体を700℃、2、24、48、120、240hrの時間保持した後急冷して順に第20乃至第24の希土類磁石を得た。同様に第10の焼結体から第25乃至第29の希土類磁石、第16の焼結体から第

30乃至第34の希土類磁石を得た。

ここで第3図は、第32の希土類磁石を試料として作成されている。また第4図において曲線15は、第20乃至第24、曲線16は第25乃至第29、曲線17は第30乃至第34の磁石を試料として作成されている。

実施例3。

第5図、第6図は本発明に係る希土類永久磁石の顕微鏡写真の第3の例を示す。これらの図において、第1図及び第3図と同様な磁性相の粒子のまわりを薄灰色の結合相が取り囲み、黒色のNd・Fe固溶体相が分散、孤立しており、短時間の熱処理で、結合相組織が形成されることが認められた。第7図は、熱処理時間と保磁力(H_c)の関係を示す。この図は実施例2の場合と同様に、保持力は熱処理時間は0~10Hr範囲内では、増加し、10~100Hrの範囲においては減少を示し、100Hr以上の範囲では保磁力を高めるのに効果がないことが認められた。

次に、この希土類永久磁石の製造は次のように

行われた。純度99wt%以上のNd・Fe、Al、Bを用意し、Ar雰囲気中にて高周波加熱により、磁性相成分としてNd、Al、B、Feが重量で29%、2.0%、1.0%、残部の化学組成の粉体と結合相成分として、55%、2.0%、0.6%、残部の化学組成の粉体から第3、第4のインゴットを得た。

この組成は、実施例2に係る試料の磁性相、及び結合相の組成分析をEDX及びE.P.M.Aによる測定値で、その他を第2表に示す。

以下余白

第2表

組成 (wt%)	磁性相 (wt%)				結合相 (wt%)			
	Nd	Al	B	Fe	Nd	Al	B	Fe
	29.0	2.1	0.98	bal	54.9	2.2	0.59	bal
	29.3	2.9	0.99	"	55.3	3.1	0.57	"
組成 (wt%)	30Nd-2.0 Al -0.97B-fe bal				32Nd-3.0 Al -0.95B-fe bal			
	29.0				29.3			
	29.8				34Nd-4.0 Al -0.93B-fe bal			

以下余白

ディスクミルにより上記の第3及び第4のインゴットをそれぞれ粗粉砕し、第3及び第4の粗粉末をそれぞれ得た。

第3及び第4の粗粉末を、化学組成が重量でNd、Al、B、Feがそれぞれこの順に30%、2.0%、0.98%、残部鉄となるように秤量配合し、微粉砕して第35乃至39の微粉末を得た。同様に上記と同元素の化学組成が重量で、それぞれこの順に32%、2.0%、0.95%、残部鉄となる第40乃至第44の微粉末、化学組成が重量でそれぞれこの順に34%、2.0%、0.92%、残部鉄となる第45乃至第49の微粉末を得た。次に第35乃至39の微粉末を磁場中成形、焼結を行って、第35乃至39の焼結体を得た。700℃にて2、24、48、120、240時間保持し熱処理を行って第35乃至第39の希土類磁石を得た。同様にして第40乃至第44の希土類磁石、第45乃至第49の希土類磁石を得た。

第5図は、第45、第6図は第47の希土類永

久磁石を試料として作成されている。

第7図は、第35乃至第49の希土類永久磁石の試料から求められたものである。曲線20は第35乃至第39、曲線21は第40乃至第44、曲線22は第45乃至第49の希土類永久磁石の試料から求められている。

第3表に、第35、第40、第45の希土類磁石の試料の磁石特性を示す。これは、永久磁石特性を充分満足するものである。

以下余白

第 3 表

試 料	B _r (kg)	H _c (kOe)	H _c (kOe)	(BH) _{max} (MGoe)
35	12.5	9.0	10.0	36.5
40	12.3	10.0	11.5	35.5
45	12.1	11.0	13.0	34.5

以下余白

従って、第1及び第2のインゴット、第3及び第4のインゴット等、インゴットの組成が磁性相又は結合相の化学組成に近似するものであるならば、特に化学組成には限定されない。

実施例4。

実施例1、2、3で得られた希土類磁石の耐食性を調べるため、実施例1、2、3で使用した熱処理よりの磁石を任意に選択し、たて10mm横10mm高さ8mmに加工した後、Cu下地防錆メッキ後電解メッキ後電解Niメッキ、及びクロメート処理を施し、これらの試験片を80℃、湿度90%の条件下で300Hr耐食試験を行った。試験結果を第4表に示す。比較のため同時に行ったNdFeB系合金の試験片の耐食試験結果を併記する。

以下余白

第 4 表

	本 発 明	比 較 例	
		結合組織有	結合組織無
ニッケルメッキ	変化なし	全面赤さび 皮膜の剥離、ふくれ	全面赤さび 皮膜の剥離、ふくれ
亜鉛クロメート	端部にわずかな赤さび	全面赤さび 皮膜の剥離、ふくれ	全面赤さび 皮膜の剥離、ふくれ

以下余白

本発明の実施例に係る試験片は、比較例のNd:Fe:B合金に比べ赤さび、剥離、ふくれ等が生成せず、耐酸化皮膜形成の工程中に酸化しないことがわかる。Alを含有する結合相組織を形成した磁石は、耐酸化皮膜のもつ本来の優れた耐食性を十分活用することで、耐食性により高い信頼性を与えることができる。

実施例5.

純度99wt%以上のNd, Fe, Al, B, Co, Ni, Mnを用い、Ar雰囲気で高周波加熱により、28wt%Nd-2.0Al-1.0B-bal Feのインゴットと、54.4wt%Nd-2.2Al-22.0Co-0.54B-bal Fe、55.4wt%Nd-2.2Al-21.9Ni-0.54B-bal Fe、55.2wt%Nd-2.3Al-20.8Mn-0.55B-bal Feのインゴットを得た。ディスクミルを用いて各インゴットを粗粉碎し、最終的に34wt%Nd-2.0Al-5.0Co-0.90B-bal Fe、34wt%Nd-2.0Al-5.0Ni-0.90B

-bal Fe、34wt%Nd-2.1Al-4.6Mn-0.90B-bal Feの各組成になるように秤量配合した。実施例1と同様に、微粉碎、磁場中成形、焼結を行ない、さらに、これらの焼結体を700℃で2Hrの時間保持し熱処理を行なった。第5表にそれぞれの焼結体の磁石特性を示す。

以下余白

組成 (wt%)	Br (kG)	H _c (kOe)	H _c (kOe)	(BH) _{max} (MGOe)
34Nd-2.0 Al -5.0Co-0.9B-bal Fe	12.0	8.5	9.5	34.0
34Nd-2.0 Al -5.0Ni-0.9B-bal Fe	11.0	6.0	7.0	27.0
34Nd-2.0 Al -4.6Mn-0.9B-bal Fe	23.8	5.0	6.0	21.0

以下余白

尚、Co, Ni, Mnの含有量は、原子百分率で、Co:5.3%、Ni:5.9%、Mn:5.5%である。

実施例6.

純度99wt%以上のNd, Fe, B, Siを用い、Ar雰囲気で高周波加熱により、27wt%Nd-1.0B-bal Feのインゴット、及び60wt%Nd-5.0Al-5.0Si-bal Feのインゴットを得た。ディスクミルを用いて粉碎した各粗粉末を最終的に、34wt%Nd-1.0Al-1.0Si-0.8B-bal Feの組成となるように秤量配合し、実施例1と同様に、微粉碎、磁場中成形、焼結を行ない、さらに、700℃で2Hr熱処理をした。この焼結体で、Br:12.0kOe, H_c:10.0kOe, H_c:13.5kOe, (BH)_{max}:31.0MGOeの磁石特性が得られた。尚、Siの含有量は、原子百分率で2.6%である。

[発明の効果]

以上述べたように、本発明によれば、Nd・P

e・Al・B系磁石において、Nd・Fe・B系組織とは異なる結合相が生成することにより、Nd・Fe固溶体相を分散・孤立化した組織を形成する等の磁性相粒間の組織改善が行われて磁石に優れた耐食性を付与することができる。さらに本発明の希土類磁石においては、表面に耐酸化性皮膜を施すことにより、極めて高い耐食信頼性を付与することが可能となり、本系の磁石の適用範囲を従来より、さらに拡大するものである。

本発明によれば、熱処理温度を400～800℃の範囲内、保持時間0～100hr(0を含まず)の範囲から、短時間の熱処理で結合組織を形成する条件を設定できることは、工業上極めて有益である。

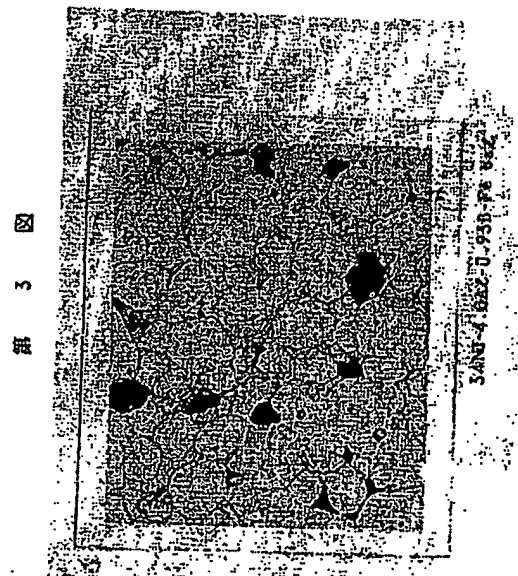
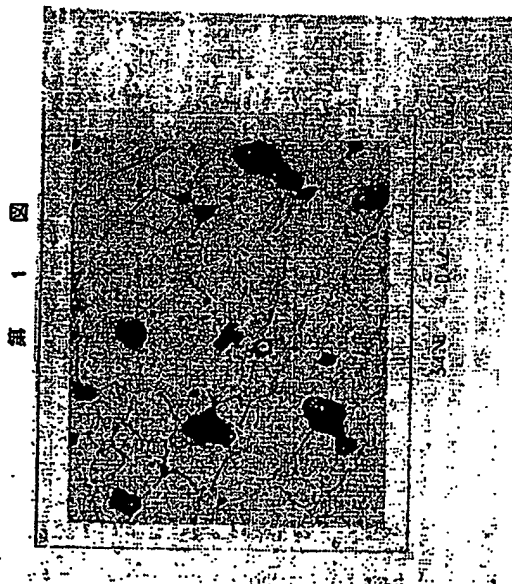
そして、この短時間の熱処理により、優れた耐食性に加えて、永久磁石として十分に優れた磁石特性を得ることができこのことは、本発明が希土類永久磁石製造方法においてコストダウン等の多大なメリットを引き出すものといえる。

以下余白

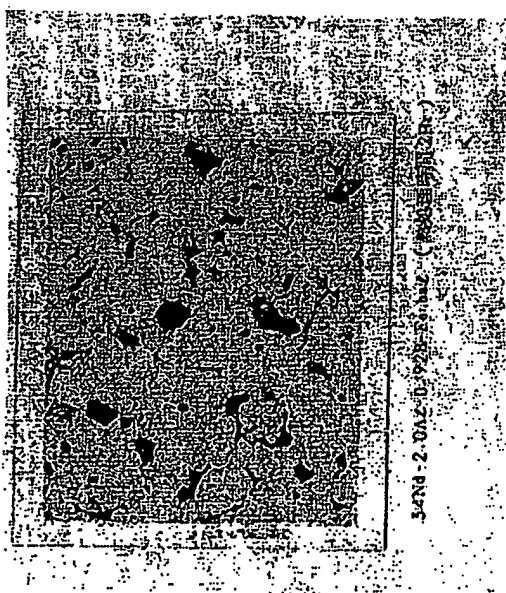
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例1に係る希土類永久磁石の組織構造を示す顕微鏡写真、第2図は、本発明の実施例1に係る希土類永久磁石の特性を示す図、第3図は、本発明の実施例2に係る希土類永久磁石の組織構造を示す顕微鏡写真、第4図は、本発明の実施例2に係る希土類永久磁石の特性を示す図、第5図及び第6図は本発明の実施例3に係る希土類永久磁石の組織構造を示す顕微鏡写真、第7図は、本発明の実施例3に係る希土類永久磁石の特性を示す図、第8図は従来の希土類永久磁石に係る顕微鏡写真である。

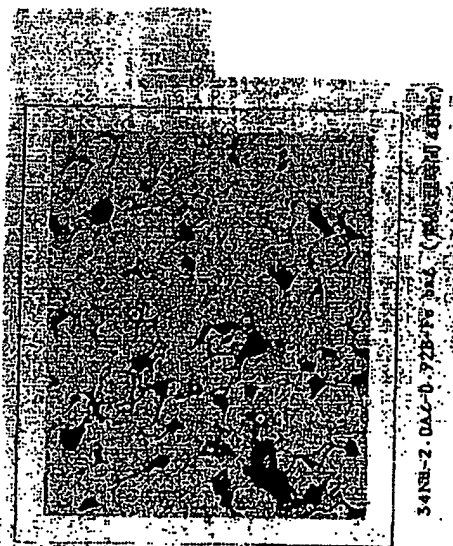
代理人 (7783) 弁理士 池田 憲保



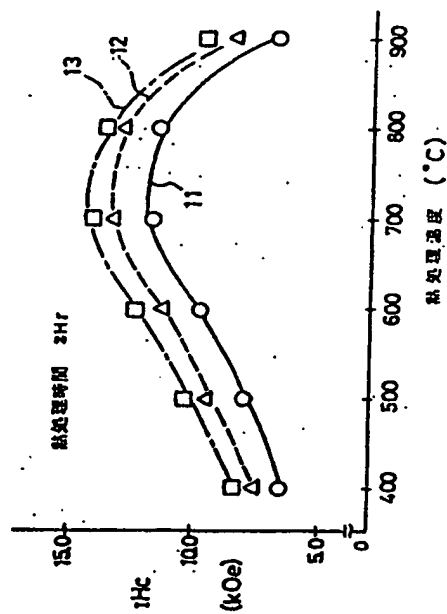
第 5 図



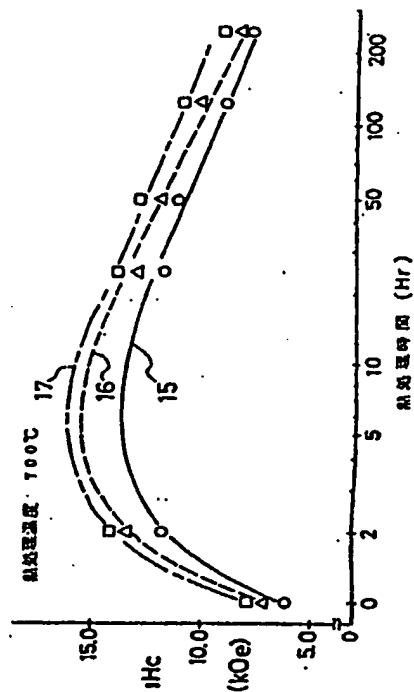
第 6 図



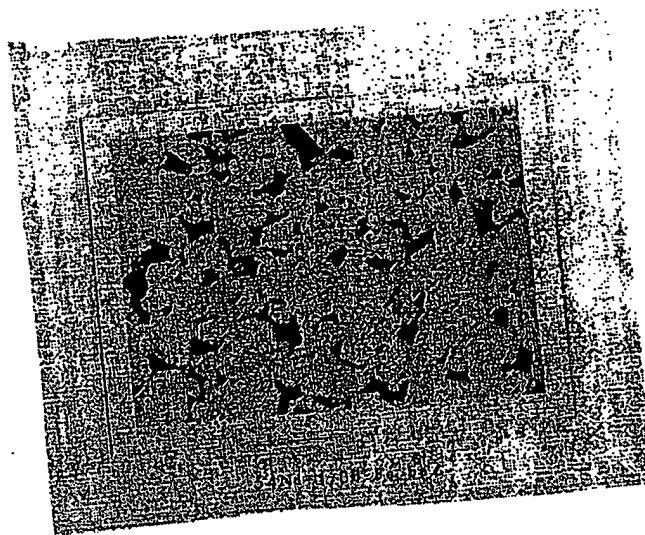
第 2 図



第 4 図



第 8 図



第 7 図

